# BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

# α- und β-CINCHONICIN'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

**HUGO ECKENROTH**

AUS LUDWIGSHAFEN a/RHEIN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0060

Durch Addition von Halogenalkylen zu Chinaalkaloïden und Verseifung der entstandenen Producte mit Kalilauge wurden im hiesigen Laboratorium unter Leitung des Herrn Professor Dr. Claus eine Reihe von Basen dargestellt, welche den ursprünglichen Alkaloïden homolog sind und sich von ihnen dadurch unterscheiden, dass ein Wasserstoffatom durch einen Alkylrest ersetzt ist.

Auch die Frage, ob aromatische Reste in die Chinaalkaloïde einzuführen möglich sei, wurde von Herrn Professor Dr. Claus in Gemeinschaft mit Bätcke[1]) und Bottler[2]) gelöst.

Es gelang ihnen dies auf die Weise, dass sie die salzsauren Salze der Chinabasen mit Anilin erhitzten: Die phenylirten Basen sind aber keine krystallisirten Körper mehr, sondern theils schmierähnliche theils pulverförmige amorphe Massen.

---

[1]) Inaug.-Dissert. 79.

[2]) „ „ 80.

Es lag nun nahe, den Grund des Mangels an Krystallisationsfähigkeit darin zu suchen, dass bei der Darstellung eine hohe Temperatur in Anwendung gebracht werden muss.

Denn D. Howald[1]) hatte gefunden, dass durch Erhitzen der Salze der Chinaalkaloïde für sich unkrystallisirbare Producte entstehen, welche in ihrer Zusammensetzung sich von den ursprünglichen Verbindungen nicht unterscheiden.

Die Krystallisationsfähigkeit scheint bei dieser Aenderung vollständig verloren gegangen zu sein; nach den Arbeiten von Bätcke und Bottler ist es überhaupt mehr als zweifelhaft, ob es möglich sein wird, unter hoher Temperatur dargestellte Producte der Chinaalkaloïde krystallinisch zu erhalten.

Von Interesse war es nun zu erfahren, in wie weit die amorphen Modificationen der Chinaalkaloïde eine Molekularänderung erfahren haben, ob der Chinolinkern dabei erhalten blieb oder nicht.

Es wurden zu diesem Zwecke folgende Versuche ausgeführt:

1) Oxydation mit Chromsäure;
2) Oxydation mit Kaliumpermanganat;
3) Einwirkung von Anilin;
4) Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid;
5) Einwirkung von Halogenalkylen.

---

[1]) Chem. Soc. J.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus unternahm ich diese Arbeit und wählte als Material dazu das Cinchonicin, weil dieser Körper sich verhältnissmässig leicht aus Cinchoninsulfat gewinnen lässt.

Als Ausgangsmaterial wurde ein sehr reines schwefelsaures Cinchonin aus der Chininfabrik von Böhringer & Söhne in Mannheim, welches mir theilweise Herr Professor Dr. Claus freundlichst zur Verfügung stellte, angewandt.

Aus der heissgesättigten wässrigen Lösung desselben wurde durch Ammoniak das reine Cinchonin ausgeschieden und darauf aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 265° C. (uncorr.).

Um die beste Methode zur Gewinnung des Cinchonicin's ausfindig zu machen, wurde die Darstellungsweise mehrfach modificirt.

Vier Grm. Cinchoninsulfat wurden mit vier Grm. conc. engl. Schwefelsäure auf 130° C. im Oelbad erhitzt. Die Krystalle lösten sich nach und nach auf, nach 3—4-stündigem Erhitzen wurde die Lösung dunkelroth. Eine Probe wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit Ammoniak ausgefällt. Es entstand ein weisser harter Niederschlag. In der alkoholischen Lösung desselben bildeten sich nach einiger Zeit kleine weisse Krystalle von unverändertem Cinchonin.

Es hatte also noch keine Einwirkung stattgefunden, und das Erhitzen wurde darum noch 12 Stunden lang

fortgesetzt. Das Produkt lieferte jetzt auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag von Cinchonin mehr, sondern einen öligen Körper, nämlich die gesuchte amorphe Base.

Weitere vier Grm. Cinchoninsulfat wurden mit fünf Grm. Glycerin im Oelbad auf 180° C. fünf Stunden lang erhitzt. Es löste sich darin auf und färbte sich dunkelroth, lieferte als Endproduct denselben unkrystallisirbaren Körper, wie die erste Probe.

Schliesslich wurde reines Cinchoninsulfat in einem Glaskölbchen im Oelbad erhitzt. Bei 221° C. fing es an zu schmelzen und verwandelte sich in eine rothbraune zähe Masse.

Nach dem Erkalten wurde dieselbe in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt. Es schied sich sogleich ein brauner öliger Körper aus. Nach gutem Auswaschen wurde er in etwas Alkohol gelöst.

Diese Lösung schied auf Zusatz von etwas Wasser nach einiger Zeit denselben braunen öligen Körper wieder aus.

Es gelang demnach auf drei Wegen das Cinchonin in seine unkrystallisirbare Modification überzuführen. Da die letztere Methode die entschieden bequemste und ausgiebigste war, so wählte ich dieselbe fernerhin, um mir grössere Quantitäten reinen Cinchonicin's zu verschaffen.

Zu diesem Zwecke nahm ich 50 Grm. Cinchoninsulfat in Angriff und traf nur die eine Aenderung in der zuletzt angegebenen Methode, dass nach dem Erhitzen des Cinchoninsulfat's und Auflösen der braunen Masse in Wasser die Ausfällung mit Natronlauge statt mit Ammoniak vorgenommen wurde.

Während des Ausfällens wurde Aether zugefügt und gut geschüttelt.

Aus dieser Lösung wurde das Cinchonicin als gelbliche, harzige, amorphe Masse gewonnen.

Bei der Fällung mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether blieb jeweils eine grössere oder geringere Menge eines rothbraunen in Aether unlöslichen Körpers zurück.

Aehnliche Beobachtungen hattte auch schon Hesse gemacht und Bätcke und Bottler haben im Verlauf ihrer Untersuchungen nachgewiesen, dass je nach längerem oder kürzerem Erhitzen sie zwei phenylirte Basen erhielten, welche sich durch ihre Löslichkeit und Unlöslichkeit in Aether unterschieden.

Wie schon erwähnt wechselt die Menge des rothbraunen in Aether unlöslichen Körpers und damit auch die Ausbeute an Cinchonicin. Ohne klarliegende Ursache erhielt ich bald überwiegend Cinchonicin, bald wieder überwiegend den braunen Körper.

Um nun die näheren Bedingungen dieses wechselnden Verlaufes der Reaction zu ermitteln, änderte ich die Versuchsbedingungen mehrfach ab.

Werden 50 Grm. Cinchoninsulfat im Oelbad auf 225 bis 230° C. erhitzt und das geschmolzene Salz nur eine Stunde dieser Temperatur ausgesetzt, so erhält man eine grosse Ausbeute an Cinchonicin und eine geringe der in Aether unlöslichen Modification.

Wird dagegen die Temperatur bis auf 280° C. gesteigert und 4 bis 5 Stunden erhitzt, so verwandelt sich fast Alles in den braunen Körper.

Es gelang jedoch nicht Cinchonicin darzustellen, ohne dass nicht zu gleicher Zeit, wenn auch nur in geringer Menge, der braune Körper entstand, ebensowenig konnte man alles Cinchoninsulfat in den braunen Körper überführen; stets entstanden beide Körper in wechselnden Verhältnissen.

Nachdem so festgestellt war, unter welchen Bedingungen dieser braunrothe Körper entsteht, stellte ich denselben in grösserer Menge dar.

Zur Unterscheidung des braunen Körpers und des Cinchonicin werde letzteres $\alpha$- und ersteres $\beta$-Cinchonicin genannt.

Es wurden 50 Grm. Cinchoninsulfat 4 Stunden im Oelbad auf 250° C. erhitzt. Die entstandene braune Masse wurde in Wasser und verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge ausgefällt und während der Ausfällung mit Aether geschüttelt.

Um das $\beta$-Cinchonicin vollständig vom $\alpha$-Cinchonicin zu trennen, wurde es wiederholt in Salzsäure gelöst, mit Natronlauge ausgefällt und solange mit Aether ausgezogen, bis derselbe nicht mehr gefärbt wurde.

Den Rückstand kochte ich mit Wasser aus, bis die alkalische Reaction verschwand, sodann wurde er mit Alkohol erwärmt, worin er sich vollständig löst.

Die filtrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade verdunstet, wobei ein glänzender, harter, braunrother, unkrystallisirbarer Körper zurückblieb. Der Schmelzpunkt liegt bei 125° C. (unc.); die Verbindung ist löslich in Alkohol und Chloroform; wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Aether.

Mit verdünnter Salzsäure erhält man eine klare Lösung, welche auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag des entsprechenden Platindoppelsalzes liefert.

Um das Platindoppelsalz möglichst rein zu erhalten, kam fractionirte Fällung zur Verwendung; die mittlere Fraction, welche ein hübsch gelbes Aussehen hatte, wurde mit Aether-Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Doppelsalz ist luftbeständig und enthält kein Krystallwasser. Die Platinbestimmung ergab:

I. 0,2156 Grm. angewandt. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,061 Grm. Platin = 28,20% Pt.

II. 0,1485 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0415 Grm. Platin = 27,91% Pt.

Diese Zahl führt zu der Formel

$$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4.$$

| | Berechnet: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| $C_{19}$ | = 228 | | |
| $H_{22}$ | = 22 | | |
| $N_2$ | = 28 | | |
| O | = 16 | | |
| $(HCl)_2$ | = 73 | | |
| $PtCl_4$ | = 339 = 27,90% Pt. | 28,20% Pt | 27,91% Pt. |

Bei der Elementaranalyse des β-Cinchonicin's selbst ergaben:

I. 0,2426 Grm. bei 110° C. getrocknete Substanz = 0,6898 Grm. $CO_2$ = 77,94% C und 0,153 Grm. $H_2O$ = 7,006% H.

II. 0,2878 Grm. Substanz = 0,8126 Grm. $CO_2$ = 76,99% C und 0,2013 $H_2O$ = 7,76% H.

| Berechnet: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_{19}$ = 228 | = | 77,55% | 77,94 % | 76,99% |
| $H_{22}$ = 22 | = | 7,48 „ | 7,006 „ | 7,76 „ |
| $N_2$ = 28 | | | | |
| O = 16 | | | | |

Diese Analysen-Resultate beweisen also, dass das β-Cinchonicin eine ähnliche Zusammensetzung wie das α-Cinchonicin besitzt.

### *Oxydation des α-Cinchonicin's mit Chromsäure und Schwefelsäure.*

Im Allgemeinen wurde bei der Oxydation des α-Cinchonicin's nach den von Skraup[1]) für die Darstellung von Cinchoninsäure aus Cinchonin gegebenen Vorschriften verfahren, jedoch beide Methoden in einer combinirten Weise ausgeführt. 10 Grm. α-Cinchonicin, 32 Grm. conc. Schwefelsäure und etwa 180 Grm. Wasser wurden in einem Kolben nach und nach mit 20 Grm. Chromsäure, welche in ca. 150 Grm. Wasser gelöst waren, versetzt.

Nach etwa 4stündigem Kochen war die Chromsäure vollständig reducirt.

Darauf wurde mit Ammoniak ausgefällt, einige Zeit gekocht, filtrirt und der Niederschlag von Chromhydroxyd mit kochendem Wasser ausgewaschen.

Diese ammoniakalische Lösung wurde concentrirt und die Cinchoninsäure in das Baryumsalz übergeführt, indem der Lösung Aetzbaryt im Ueberschuss zugesetzt wurde, um zu gleicher Zeit auch die Schwefelsäure zu entfernen. Es wurde dann solange gekocht bis die Flüssigkeit kein freies Ammoniak mehr entwickelte und zur Abscheidung des überschüssigen Baryt's Kohlensäure ein-

[1]) Annal. d. Chem. 1880, Bd. 201, pag 294.

geleitet. Nach zweistündigem Einleiten wurde filtrirt und eingedampft. Es schieden sich dann weisse Krystalle des Baryumsalzes aus. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure wurde der Baryt entfernt, dann filtrirt und durch gelindes Eindampfen die reine Säure erhalten. Dieselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollständig gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 253° C. (unc.).

### *Oxydation des β-Cinchonicin's mit Chromsäure und Schwefelsäure.*

Die Oxydation des β-Cinchonicin's mit Chromsäure und Schwefelsäure wurde in vollständig analoger Weise wie die des α-Cinchonicin's ausgeführt.

Als Endproduct entstand ebenfalls nur Cinchoninsäure vom Schmelzpunkt 253° C. (unc.) und zwar in etwa gleicher Menge wie aus der gleichen Quantität α-Cinchonicin oder Cinchonin erhalten werden kann.

## *Oxydation des α- und β-Cinchonicin's mit Kaliumpermanganat.*

Bei der Oxydation des Cinchonin's mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat in der Kälte erhält man einen weissen krystallisirten Körper, den Skraup[1]) Cinchotin, Hesse dagegen Hydrocinchonin nannte.

Ersterer betrachtet ihn als einen natürlichen Begleiter des Cinchonin's, der durch Kaliumpermanganat nicht angegriffen wird, und gibt an, dass er ihn durch fractionirte Krystallisation direct aus Cinchonin erhalten habe.

Hesse dagegen vertritt die Ansicht, dass bei der Oxydation des Cinchonin's zugleich eine Reduction stattfinde und das Product derselben dieser Körper sei.

Von Interesse war es nun zu erfahren, wie sich das α- und β-Cinchonicin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat verhalten.

Es wurden nebeneinander 20 Grm. α-Cinchonicin, in 9 Grm. conc. Schwefelsäure und 200 Grm. Wasser gelöst, und ebenso 20 Grm. β-Cinchonicin unter ganz gleichen Umständen verarbeitet:

Beide Lösungen wurden in der Kälte mit je 570 Ccm.

[1]) Liebig Annal. 197, pag 376.

einer 5% Chamäleonlösung tropfenweise und unter stetem Umrühren versetzt.

Das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Natronlauge stark alkalisch gemacht: Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und mit Aether ausgezogen.

Die bei der Oxydation des α-Cinchonicin's gewonnene ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Körper, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wurde: Er krystallisirte aus Alkohol in kleinen weissen Blättchen und zeigte den gleichen Schmelzpunkt wie das Cinchotin, nämlich 261° C. (unc.).

Der Aetherauszug des oxydirten β-Cinchonicin's hinterliess beim Verdunsten eine kleine Menge eines gelblichen Harzes, das trotz allen Versuchen nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, also sicher kein Cinchotin ist.

Diese Versuche sprechen für die Ansicht, dass das Cinchotin schon fertig im Cinchonin gebildet ist; denn erhitzt man schwefelsaures Cinchonin so lange, bis fast Alles in β-Cinchonicin übergeführt ist und zieht diese Masse mit Aether aus, so erhält man noch eine geringe Menge α-Cinchonicin, welches vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt eine **verhältnissmässig grössere** Menge Cinchotin liefert, als diesem Quantum Cinchonin zukommt, dass also in dem α-Cinchonicin gewissermassen eine **Anreicherung** an **Cinchotin** stattfindet, insofern das Cinchotin, das beim Erhitzen weniger leicht verändert wird, durch den Aether mit dem α-Cinchonicin ausgezogen wird

und man folglich beim Oxydiren des ‚β-Cinchonicin's kein Cinchotin erhalten kann.

Es ist dabei nicht ausgeschlossen, dass nicht noch Spuren Cinchotin im ‚β-Cinchonicin enthalten sind; dieselben können jedoch durch die hohe Temperatur eine ähnliche Veränderung wie das Cinchonin erlitten haben und in ein unkrystallisirbares ‚β-Cinchoticin übergeführt worden sein.

Erhitzt man nämlich Cinchotin mit etwas Schwefelsäure circa 3 Stunden auf 260° C., so verwandelt sich das Cinchotin in eine gelbliche amorphe Masse, die allen Krystallisationsversuchen widersteht und ein ähnliches Aussehen zeigt wie das ‚β-Cinchoticin, erhalten durch Oxydation des ‚β-Cinchonicin's.

## *Einwirkung von Anilin auf Cinchonin, α-Cinchonicin und β-Cinchonicin.*

Bei den Versuchen, welche den Zweck hatten zu prüfen, ob durch Erhitzen der salzsauren Salze des α- und β-Cinchonicin's mit Anilin die Phenylirung der Basen erfolgen würde, war durch ein Versehen statt des salzsauren α-Cinchonicin's reines α-Cinchonicin genommen worden; dabei wurde die interessante Thatsache constatirt, dass schon beim Erhitzen von reinem α-Cinchonicin mit Anilin Ammoniakentwicklung eintrat; die gleichen Versuche wurden dann auch mit reinem Cinchonin und β-Cinchonicin ausgeführt.

In drei ganz gleich grosse Kölbchen mit aufsteigendem Kühler wurden je 5 Grm. fein zerriebenes Cinchonin, 5 Grm. α-Cinchonicin und 5 Grm. β-Cinchonicin mit je 1,5 Grm. Anilin (diese Zahlen entsprechen 1 Molekül: 1 Mol. mit Ueberschuss des Letztern) im Oelbade mit eingesenktem Thermometer auf 180—190° C. erhitzt.

Am oberen Ende der Kühler wurden Lakmuspapiere angebracht und es konnte nun nach etwa einstündigem Erhitzen in den Kölbchen, welche α- und β-Cinchonicin enthielten, deutlich Ammoniakentwicklung wahrgenommen werden, dagegen trat keine Reaction bei Cinchonin ein.

Nachdem ungefähr fünf Stunden erhitzt war, wur-

den die Kölbchen aus dem Oelbad herausgenommen und die Kühler entfernt. Der Inhalt des Kölbchens mit Cinchonin hatte sich nur insoweit verändert, als das Cinchonin sich an den Seitenwänden festgesetzt hatte, während unverändertes Anilin sich am Boden befand.

Ammoniakentwicklung fand während der ganzen Dauer des Erhitzens nicht statt.

Das Cinchonin wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen, Kochen mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren vom Anilin befreit und zeigte dann den constanten Schmelzpunkt des reinen Cinchonin's von 265° C. (unc.).

Es hatte demnach keine Einwirkung von Anilin auf reines Cinchonin stattgefunden, was spätere Controlversuche bestätigten.

Anders dagegen verhielten sich die Producte in denjenigen Kölbchen, welche α-Cinchonicin und β-Cinchonicin enthielten: Bald nach dem Erhitzen auf 180° C. trat, wie schon erwähnt, Ammoniakentwicklung ein, welche ca. 4 Stunden lang währte.

Besonders stark wurde dieselbe beim β-Cinchonicin bemerkt, während das α-Cinchonicin schwach Ammoniak entwickelte, jedoch vollständig nachweisbar.

Die Inhalte beider Kölbchen bildeten nach beendigter Reaction dunkelbraune Massen, welche sich in Alkohol und verdünnter Salzsäure lösten und durch Natronlauge wieder ausgefällt wurden.

In verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge ausgefällt, wurden die ausgefällten Körper so lange mit Wasserdämpfen destillirt, bis das überschüssige Anilin vollständig entfernt war.

Die Rückstände wurden in Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade eingedunstet. Alle Versuche dieselben zur Krystallisation zu bringen, blieben erfolglos.

Der Körper, welcher durch Einwirkung von Anilin auf α-Cinchonicin entsteht, bildet eine anfangs weiche, später fest werdende, braune, unkrystallisirbare Masse. Derselbe löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, Alkohol, Aether und Chloroform, ist wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Benzol.

Die Base, welche durch Einwirkung von Anilin auf β-Cinchonicin entsteht, bildet beim Eindampfen ihrer alkoholischen Lösung einen festen, braunen, glänzenden, unkrystallisirbaren Körper.

Derselbe ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure, Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser und Aether.

Die Lösungen der Basen in verdünnter Salzsäure geben mit Platinchlorid ein schmutzig dunkelgelbes Platindoppelsalz; durch fractionirte Fällung wurde jedoch ein Doppelsalz von schön rein gelber Farbe erhalten.

### Darstellung des Platindoppelsalzes von Phenyl-β-Cinchonicin.

Das Platindoppelsalz erhielt ich auf folgende Weise hübsch rein: Eine grössere Menge Phenyl-β-Cinchonicin wurde in Salzsäure gelöst, mit ziemlich Wasser verdünnt und einige Tropfen Platinchlorid zugefügt.

Der erste flockige, etwas bräunliche Niederschlag wurde abfiltrirt, dem Filtrat wiederum ca. 10 Tropfen

Platinchlorid zugesetzt und der nun entstandene Niederschlag abfiltrirt.

Die nächste dritte Fällung zeigte ein rein gelbes Aussehen: daher wurde eine grössere Menge Platinchlorid zugesetzt, ohne jedoch die Base vollständig auszufällen.

Diese dritte Fraction wurde an der Saugpumpe abfiltrirt, zuerst ein wenig mit Wasser, dann mit Aether-Alkohol ausgewaschen und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Davon gemachte Platinbestimmungen ergaben:

I. 0,2204 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0566 Grm. Pt = 25,22% Pt.

II. 0,2328 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0586 Grm. Platin = 25,17% Pt.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel

$$C_{19}H_{21}(C_6H_5)N_2O(HCl)_2PtCl_4,$$

oder

$$C_{25}H_{26}N_2O(HCl)_2PtCl_4.$$

| | Berechnet: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| $C_{25}$ | = 300 | | | |
| $H_{28}$ | = 28 | | | |
| $N_2$ | = 28 | | | |
| O | = 16 | | | |
| Pt | = 197 | = 25,19% | 25,22% | 25,17% |
| $Cl_6$ | = 213 | | | |

Die Elementaranalyse des Platindoppelsalzes ergab folgendes Resultat:

0,1895 Grm. bei 110° C. getrocknete Substanz ergab = 0,2735 $CO_2$ = 38,29% C und 0,0705 $H_2O$ = 4,12% H.

| | Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{25}$ | = 300 | = 38,49% | 38,29% |
| $H_{28}$ | = 28 | = 3,58 „ | 4,12 „ |
| $N_2$ | = 28 | | |
| O | = 16 | | |
| Pt | = 197 | | |
| $Cl_6$ | = 213 | | |

Die Elementaranalyse der festen Base ergaben:

I. 0,1897 Grm. bei 110° C. getrocknete Substanz = 0,5598 Grm. $CO_2$ = 0,1526 Grm. C = 80,78% C und 0,1308 $H_2O$ = 0,0145 Grm. H = 7,6% H.

II. 0,2000 Grm. Substanz = 0,5892 Grm. $CO_2$ = 0,1606 Grm. C = 80,34% C und 0,1358 $H_2O$ = 0,01508 Grm. H = 7,54%.

| | Berechnet: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | II. |
| C = 25 | = 300 | = 81,08% | 80,78% | 80,34% |
| H = 26 | = 26 | = 7,02 „ | 7,6 „ | 7,54 „ |
| N = 2 | = 28 | = 7,58 „ | | |
| O = | 16 | = 4,32 „ | | |
| | | 100,00 | | |

Es kann demnach an der Formel eines phenylirten Cinchonicin's:

$$C_{19}H_{21}(C_6H_5)N_2O$$

kein Zweifel mehr sein.

### *Oxydation des phenylirten α-Cinchonicin's mit Chromsäure und Schwefelsäure.*

Die Oxydation des phenylirten α-Cinchonicin's wurde in vollständig analoger Weise wie die Oxydation des α- und β-Cinchonicin's mit Chromsäure und Schwefelsäure ausgeführt.

Die nöthige Menge phenylirter Base wurde jedoch direct zu diesem Zwecke dargestellt, indem 20 Grm. α-Cinchonicin mit 6 Grm. Anilin in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühler im Oelbad auf 180° C. erhitzt wurden. Nach ca. 24stündigem Erhitzen trat keine Ammoniakentwicklung mehr ein und demnach war die Reaction als beendigt anzusehen.

Die nun phenylirte Base wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser ausgefällt und solange mit Wasserdämpfen destillirt, bis Chlorkalklösung keine Reaction mehr auf Anilin gab.

Die so gereinigte Base wurde in einem grösseren Kolben in 80 Grm. conc. Schwefelsäure, welche vorher mit der sechsfachen Menge Wasser verdünnt waren, gelöst, und der kochenden Lösung nach und nach 60 Grm. Chromsäure zugesetzt. Nach etwa 8stündigem Kochen war die Chromsäure völlig reducirt.

Es wurde mit Ammoniak ausgefällt, einige Zeit gekocht, abfiltrirt und der Niederschlag von Chromhydroxyd mit heissem Wasser ausgewaschen.

Zur Abscheidung der Schwefelsäure wurde zum Filtrat Aetzbaryt im Ueberschuss zugesetzt und in die kochende Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, sodann filtrirt und das Filtrat auf etwa zwei Drittel eingedampft.

Nach einiger Zeit krystallisirte das Baryumsalz aus, das durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde.

Das vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Filtrat schied nach gehöriger Concentration weisse Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren völlig gereinigt wurden. Dieselben lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Der Schmelzpunkt war der der Cinchoninsäure bei 253° C. (unc.).

## *Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf α-Cinchonicin.*

Da der Ckaracter der Cinchonicine von dem des Cinchonin's mehrere Abweichungen zeigte, so versuchte ich auch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid auf dasselbe.

W. König[1]) liess auf salzsaures Cinchonin Phosphorsuperchlorid und Oxychlorid einwirken und entfernte dadurch die Hydroxylgruppe, welche durch Chlor vertreten wurde. Die mit dem gechlorten Product ausgeführten Analysen führten zu der Formel $C_{19}H_{21}ClN_2$, also einer sauerstofffreien Base.

Ich verfuhr in ähnlicher Weise.

Fünf Grm. reines Cinchonicin mischte ich mit 10 Grm. Phosphorsuperchlorid und setzte nach und nach unter beständigem Umrühren 30 Grm. Phosphoroxychlorid hinzu. Die Masse erwärmte sich unter lebhafter Salzsäurebildung; zur Unterstützung und Beendigung der Reaction erwärmte ich einige Zeit auf dem Wasserbade und goss dann das erkaltete Product in ein geräumiges Becherglas voll Wasser von 0° C.

Nachdem die Zersetzung der Chlorphosphorverbindung beendigt war, setzte ich Ammoniak im Ueberschusse zu. Die Flüssigkeit trübte sich sehr stark, nach einiger Zeit

---

[1]) Berl. Ber. XIII. a. pag. 285.

setzte sich ein ölartiger gelber Körper zu Boden. Derselbe wurde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein gelblich brauner Körper von sehr hycroskopischer Beschaffenheit, der sich leicht in Alkohol und Chloroform löst, dagegen unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff ist.

Die alkoholische Lösung wird durch Aether ausgefällt.

Mit dieser Verbindung gemachte Chlorbestimmung ergab 11,2% Chlor.

0,64375 Grm. Substanz bei 110° C. getrocknet, gab 0,2940 Grm. AgCl = 11,2% Cl.

Nach der Formel $C_{19}H_{21}N_2Cl$ berechnet:

| | Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{19}$ | = 228 | | |
| $H_{21}$ | = 21 | | |
| $N_2$ | = 28 | | |
| Cl | = 35,5 | = 11,3% | 11,2% |

Auch die Elementaranalyse stimmte annähernd auf die Formel $C_{19}H_{21}N_2Cl$.

0,224 Grm. bei 110° C. getrocknete Substanz ergab 0,5928 Grm. $CO_2$ = 0,1616 C = 72,6% C und 0,1570 $H_2O$ = 0,0174 H = 7,7% H.

| | Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $C_{19}$ | = 228 | = 72,96% | 72,6% |
| $H_{21}$ | = 21 | = 6,72 „ | 7,7 „ |
| $N_2$ | = 28 | | |
| Cl | = 35,5 | | |